

PENGARUH pH DAN TEMPERATUR TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION Cd(II) TIPE KAWAT TERLAPIS BERBASIS D2EHPA

Titin Maulidyawati, Atikah*, Qonitah Fardiyah

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: atikah_chem@ub.ac.id

ABSTRAK

Pengaruh pH dan temperatur terhadap kinerja elektroda selektif ion (ESI) Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA telah dipelajari. ESI Cd(II) tipe kawat terlapis dibuat dari kawat platina (Pt) dilapisi membran yang tersusun atas D2EHPA sebagai ionofor, berpendukung campuran polimer PVC dan pemlastis DBP dengan perbandingan % b/b = (16:28:56) yang dilarutkan dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) (1:3 b/v). ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA menunjukkan sifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst 27,70 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi linier 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M, limit deteksi $6,6 \times 10^{-6}$ M atau setara dengan 0,316 ppm, waktu respon 40 detik serta usia pemakaian 42 hari. Penentuan pengaruh pH dilakukan dengan mengukur potensial larutan CdCl₂ dengan konsentrasi 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M pada pH 3, 4, 5, 6 dan 7 menggunakan bufer asetat. Pengaruh temperatur dipelajari dengan mengukur potensial larutan CdCl₂ dengan rentang konsentrasi 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M pada variasi temperatur (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 dan 60)°C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI Cd(II) tipe kawat terlapis dapat digunakan pada rentang pH 4 – 6 dan temperatur 20 – 50°C.

Kata kunci: D2EHPA, ESI tipe kawat terlapis, kadmium, membran, potensiometri

ABSTRACT

The influences of pH and temperature toward the coated wire Cd(II) ion selective electrode (Cd(II) CWE) based on D2EHPA as an ionophore had been studied. Cd(II) CWE was made by coating platinum (Pt) wire with membrane as a sensor material consisted of D2EHPA as an ionophore, supported by PVC as a polymer and DBP as a plasticizer with the ratio (% weight) of D2EHPA:PVC:DBP = 16:28:56 dissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent with the ratio 1:3 (w/v). Cd(II) CWE showed *Nernstian* response with Nernst factor of 27,70 mV/decade of concentration, linier concentration range of 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M, detection limit of $6,6 \times 10^{-6}$ M or equal to 0,316 ppm, response time of 40 seconds and life time of 42 days. The determination of pH influence was carried out by measuring CdCl₂ solution potential of 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M at pH 3, 4, 5, 6 and 7 using acetic buffer. The effect of temperature was studied by measuring CdCl₂ solution potential at concentration range of 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M at varied temperature of (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 and 60)°C. The results showed that Cd(II) CWE could be used in the range of pH 4 – 6 and temperature 20 – 50°C.

Key words: cadmium, CWE, D2EHPA, membrane, potentiometry

PENDAHULUAN

Pencemaran logam berat merupakan masalah yang sangat penting pada lingkungan, terutama di lingkungan perairan. Kadmium (Cd) merupakan salah satu logam berat yang memiliki toksisitas tinggi. Cd dapat menyebabkan kerusakan pada beberapa organ tubuh manusia, di antaranya ginjal, hati, dan paru – paru serta dapat juga menyebabkan tekanan darah tinggi dan kerusakan pada sel darah merah [1]. Cd dapat memasuki perairan melalui limbah cair yang dihasilkan oleh beberapa industri besar seperti industri *electroplating*, baterai nikel-kadmium, pupuk posfat, cat, dan pertambangan [2].

Analisis secara kuantitatif kandungan Cd dalam perairan umumnya dilakukan dengan metode spektroskopi serapan atom (SSA) yang menghasilkan sensitivitas pengukuran yang sangat baik [3]. Namun, metode tersebut juga memiliki beberapa kekurangan di antaranya harga instrumen yang relatif mahal, membutuhkan preparasi sampel yang cukup rumit, serta tidak dapat digunakan untuk analisa lapang secara langsung oleh karena kesulitan dalam mobilitas instrumen [4].

Dalam perkembangan metode analisis Cd secara kuantitatif, telah dibuat suatu metode analisis menggunakan elektroda selektif ion (ESI) yang didasarkan pada pengukuran secara potensiometri. Beberapa ESI Cd yang dibuat umumnya menggunakan membran dengan komposisi bahan aktif berupa senyawa organik maupun anorganik dengan berat molekul tinggi. Pada penelitian Shamsipur (2000) telah dibuat ESI Cd dengan bahan aktif berupa tetrathia-12-crown-4, sedangkan dari penelitian lainnya yang dilakukan oleh Panggabean (2001) telah dibuat ESI Cd berbasis kitosan sebagai ionofor [5-6]. Selektivitas pengukuran yang dihasilkan dari kedua penelitian tersebut sangat baik, namun konstruksi ESI masih tergolong ke dalam ESI tipe tabung (konvensional). Oleh karena itu, pada penelitian ini dibuat ESI Cd(II) tipe kawat terlapis dengan konstruksi yang lebih sederhana.

Penentuan kinerja ESI Cd(II) tipe kawat terlapis didasarkan pada karakteristik dasar ESI yaitu faktor Nernst, limit deteksi, rentang konsentrasi linier, waktu respon, usia pakai, serta sensitivitas yang dipengaruhi oleh pH dan temperatur pengoperasian. *Di (2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid* (D2EHPA) merupakan senyawa organik yang bersifat sebagai penukar kation dan dipilih sebagai bahan aktif membran pada penelitian ini. D2EHPA termasuk ke dalam asam lemah dengan nilai pKa sebesar 2,75 sehingga mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran-larutan sangat dipengaruhi oleh pH [7]. Pada pH terlalu asam ($< 2,75$) atau terlalu basa (≥ 7), keberadaan ion H^+ dan OH^- akan mempengaruhi bentuk spesi

D2EHPA sebagai bahan aktif maupun konsentrasi Cd^{2+} dalam larutan. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan pengujian pengaruh pH pada rentang 3 – 7 untuk mengetahui sejauh mana ESI Cd (II) tipe kawat terlapis dengan menggunakan D2EHPA sebagai bahan aktif dapat bekerja secara optimum.

Kinerja ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA salah satunya dipengaruhi oleh temperatur saat pengukuran. Perubahan temperatur sebesar 10°C dapat menyebabkan terjadinya perubahan harga faktor Nernst 1 mV/dekade. Kenaikan temperatur juga dapat menyebabkan terjadinya dekomposisi membran sehingga reaksi pertukaran ion pada membran dapat terganggu [8]. Dengan demikian, pada penelitian ini dilakukan pengujian temperatur di atas dan di bawah temperatur ruang (25°C).

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan – bahan yang digunakan antara lain: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a (Merck), CH_3COONa (Merck), CH_3COOH glasial (Merck) $B_j = 1.05 \text{ kg/L}$, D2EHPA (Sigma), HNO_3 65% (b/b) (Merck) dan akuades. Alat – alat yang digunakan antara lain: Elektroda pembanding Ag/AgCl merek Hamilton, potensiometer merek Schott Gerate Model CG-820, neraca Analitik merek Adventurer Model AR2130, voltmeter, pengaduk magnetik, pemanas listrik Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, oven, statif, termometer, botol semprot, botol sampel, dan seperangkat peralatan gelas.

Prosedur

Prosedur Pembuatan ESI Cd(II) Tipe Kawat Terlapis Berbasis D2EHPA

Kawat Pt dengan diameter 0,5 mm dipotong dengan panjang $\pm 5 \text{ cm}$. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer/pH meter, sedangkan ujung bawahnya direndam dalam larutan HNO_3 1:1 (v/v) selama 5 menit dan dibilas dengan akuades untuk menghilangkan kotoran mekanik dan lemak yang menempel pada kawat. Selanjutnya ujung kawat dicelupkan ke dalam membran cair yang tersusun atas D2EHPA:PVC:DBP (16:28:56) % (b/b) dan dikeringkan.

Pengaruh pH

Larutan bufer asetat pH 3 – 7 dibuat dengan mencampurkan larutan CH_3COOH 0,2 M dan CH_3COONa 0,2 M pada variasi volume tertentu. Larutan uji CdCl_2 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ – $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ pH 3 – 7 dibuat dari larutan induk CdCl_2 0,2 M melalui prosedur pengenceran bertingkat dan

dikondisikan pada pH yang sesuai dengan penambahan bufer asetat. Kemudian diukur potensial larutan uji CdCl_2 $1 \times 10^{-5} \text{ M} - 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ pH 3 – 7 sehingga diperoleh data potensial. Melalui harga potensial tersebut dapat dihitung nilai Faktor Nernst serta dapat dibuat kurva hubungan antara pH dengan Faktor Nernst.

Pengaruh Temperatur

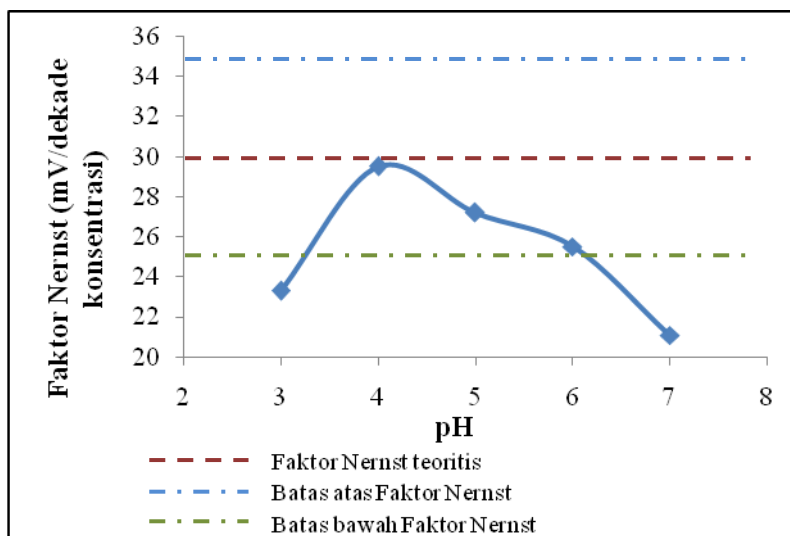
Larutan CdCl_2 $1 \times 10^{-5} \text{ M} - 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ pH 5 diukur potensialnya pada variasi temperatur 20°C , 25°C , 30°C , 35°C , 40°C , 45°C , 50°C , 55°C dan 60°C . Peningkatan temperatur $25^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ dilakukan dengan menggunakan pemanas listrik Sementara penurunan temperatur dari 25°C menjadi 20°C dilakukan menggunakan pendinginan larutan pada baskom berisi es batu. Temperatur larutan diamati dengan menggunakan termometer dan dicatat respon potensial yang dihasilkan. Melalui data potensial tersebut dapat dihitung nilai Faktor Nernst dan dapat diketahui penyimpangan nilai Faktor Nernst oleh adanya pengaruh temperatur.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap kinerja ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA dapat dievaluasi dengan membandingkan nilai faktor Nernst yang diperoleh dari pengukuran dengan faktor Nernst teoritis, dimana nilai faktor Nernst untuk ion divalen adalah $29,6 \pm 5 \text{ mV/dekade konsentrasi}$. Batas minimal faktor Nernst yang diperbolehkan adalah $24,6 \text{ mV/dekade konsentrasi}$, sedangkan batas maksimal yang diperbolehkan adalah $34,6 \text{ mV/dekade konsentrasi}$. Perubahan nilai faktor Nernst pada rentang pH pengukuran untuk ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA disajikan pada Gambar 1.

Berdasarkan data penelitian tersebut dapat dinyatakan bahwa pada pH 3, konsentrasi ion H^+ yang sangat besar menyebabkan selektivitas membran terganggu dalam merespon ion Cd^{2+} . Pada pH asam, sebagian D2EHPA ($\text{pK}_a=2,75$) berada dalam bentuk molekul terprotonasi dimana ion H^+ yang terikat pada gugus fosfat dari D2EHPA akan lebih besar atau sebanding dengan jumlah spesi anionnya sehingga kemampuan bahan aktif untuk mengikat ion lain seperti Cd^{2+} menjadi kurang optimal. Dengan demikian, respon potensial yang dihasilkan tidak bersifat *Nernstian*.



Gambar 1 Pengaruh pH terhadap nilai faktor Nernst pada ESI Cd(II) berbasis D2EHPA

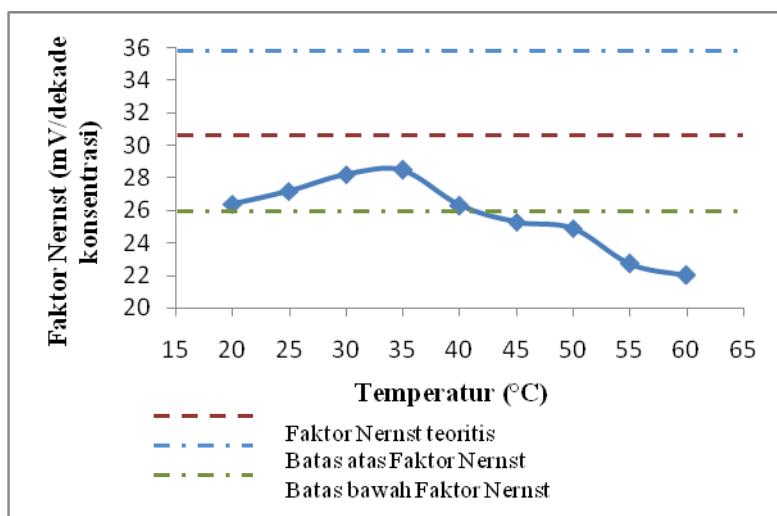
Pada pH 4 – 6, D2EHPA mengalami deprotonasi dimana gugus fosfat sebagian besar berada dalam bentuk anionnya sehingga pengukuran menggunakan ESI Cd(II) tipe kawat terlapis memberikan respon potensial yang *Nernstian*. Pada pH 4 diperoleh faktor Nernst yang paling mendekati teoritis yaitu sebesar 29,43 mV/dekade konsentrasi. Namun pengukuran pada pH ini belum dikatakan optimum karena nilai koefisien regresi (R^2) sebesar 0,984 tidak menunjukkan linieritas data yang cukup baik. Hal ini dapat disebabkan pH 4 tersebut masih sedikit mendekati nilai pKa dari D2EHPA sehingga dalam membran masih terikat sedikit H^+ yang mengganggu aktivitas ion Cd^{2+} pada antarmuka larutan-membran. Pada penelitian ini pH 5 merupakan pH optimum pengukuran dimana reaksi pertukaran ion disertai dengan pembentukan kompleks antara Cd^{2+} dan molekul dimer dari D2EHPA dengan pelepasan dua ion hidrogen [9], sehingga memungkinkan banyaknya ion Cd^{2+} yang terikat pada membran. Penurunan nilai faktor Nernst pada pH 6 disebabkan oleh konsentrasi Cd^{2+} dalam larutan menurun akibat mulai terbentuknya kompleks basa $Cd(OH)^+$ [10].

Analisis menggunakan ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA pada pH netral maupun basa tidak dapat dilakukan karena meningkatnya pembentukan kompleks basa $Cd(OH)^+$ serta endapan $Cd(OH)_2$ [10].

Pengaruh Temperatur

Penentuan kinerja ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA oleh adanya pengaruh temperatur pada penelitian ini dilakukan dengan membandingkan nilai faktor Nernst yang diperoleh dari tiap pengukuran potensial larutan uji $CdCl_2$ 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M pada 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C dan 60°C. Hubungan antara faktor Nernst dan

temperatur saat analisis menggunakan ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 2 berikut:



Gambar 2 Pengaruh temperatur terhadap nilai faktor Nernst pada ESI Cd(II) berbasis D2EHPA

Berdasarkan data pada Gambar 2 dapat dijelaskan bahwa peningkatan nilai faktor Nernst dengan kenaikan temperatur (20°C - 35°C) terjadi karena temperatur yang semakin tinggi dapat meningkatkan energi kinetik dari ion – ion Cd^{2+} sehingga laju reaksi pertukaran ion untuk mencapai kesetimbangan pada antarmuka membran-larutan menjadi semakin meningkat. Sementara itu penurunan nilai faktor Nernst pada temperatur 40°C - 60°C dapat disebabkan karena ketahanan dan fleksibilitas dari membran menurun [11]. Jika fleksibilitas membran berkurang, maka dapat terjadi kemungkinan bahan aktif membran D2EHPA terdistribusi ke dalam fasa air dan mengakibatkan kapasitas tukar ion pada antarmuka membran menurun.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA dapat digunakan pada pH 4 – 6 dengan rentang temperatur 20°C - 50°C.

DAFTAR PUSTAKA

1. Borsari, M., 1994, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, First Edition, Wiley, New York
2. Low, K.S., dan C.K. Lee, 1991, *Cadmium Uptake by the Moss Calymperes delessertii Besch*, *Bioresource Technology*, 38, pp 1-6

3. Lutanie, E., 2010, *Cadmium Exposure and Testing*, ALS Environmental, <http://www.caslab.com/News/cadmium-testing.html>, tanggal akses: 28 Januari 2013
4. Bratovcic, A., A. Odobasic, dan S. Catic, 2009, *the Advantages of the Use of Ion Selective Potentiometry in Relation to UV/Vis Spectroscopy*, *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 3, 74, pp 139-142
5. Shamsipur, M., dan M.H. Mashhadizadeh, 2001, *Cadmium Ion Selective Electrode Based on Tetrathia-12-crown-4*, *Talanta*, 53, pp 1065-1071, El Sevier
6. Panggabean, A.S., 2001, *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Elektroda Selektif Ion Cd^{2+} - Kitosan sebagai Sensor Kimia*, Tesis, Program Pasca Sarjana, Universitas Sumatera Utara, Medan
7. Ulewicz, M., dan W. Walkowiak, 2005, *Selective Removal of Transition Metal Ions in Transport Through Polymer Inclusion Membranes with Organophosphorus Acid*, 3-4, 31, pp 73-81, Environment Protection Engineering, Poland
8. Rundle, C.C., 2003, *Glossary of Terms Used in Ion Selective Electrode Measurements (with Mathematical Formulae)*, Nico2000 Ltd., London
9. Purwani, M.V., Suyanti, dan A.W. Muhadi, 2008, *Ekstraksi Konsentrat Neodimium Memakai Asam Di-2-Etil Heksil Fosfat*, *Seminar Nasional IV*, SDM Teknologi Nuklir, ISSN 1978-0176, Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir BATAN
10. Lai, C.H., C.Y. Chen, B.L. Wei, dan S.H. Yeh, 2002, *Cadmium Adsorption on Goethite-Coated Sand in the Presence of Humic Acid*, *Water Research*, 20, 36, pp 493-4950, El Sevier, Taiwan
11. van de Voorde, I., 2008, *Studies of the Complexation Behaviour of Transition Metals Applicable in Membrane Technologies*, Thesis, Faculty of Sciences, Ghent University, Belgium